

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BLUE LIGHT-EMITTING ELEMENT

Patent Number: JP6260682
Publication date: 1994-09-16
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP6260682
Application Number: JP19930114543 19930517
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00
EC Classification:
Equivalents: JP2713094B2

Abstract

PURPOSE: To provide a practical and novel structure in which a blue light- emitting element using gallium nitride compound semiconductor can be formed to emit a high-output light.

CONSTITUTION: A blue light-emitting element comprises a gallium nitride compound semiconductor in which an n-type $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ ($0 \leq a < 1$) layer as a first clad layer, an n-type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (where X is set to $0 < x < 1$) as a light-emitting layer formed thereon and a p-type $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ ($0 \leq b < 1$) layer containing Mg of a concentration of $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ as a second clad layer formed thereon are sequentially laminated.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-260682

(43)公開日 平成6年(1994)8月18日

(51)IntCl⁴
H01L 33/00

識別記号 庁内整理番号
C 7376-4M

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-114543

(22)出願日 平成5年(1993)5月17日

(31)優先権主張番号 特願平5-18122

(32)優先日 平5(1993)1月8日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

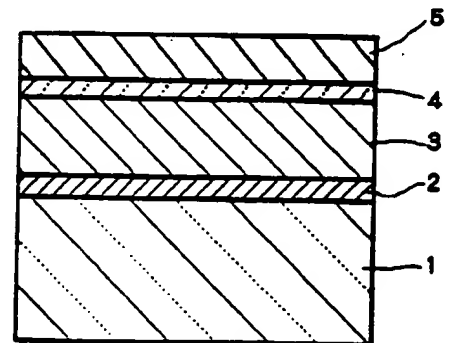
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 青色発光素子

(57)【要約】

【目的】 窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色発光素子を高発光出力とできる実用的でしかも新規な構造を提供する。

【構成】 第一のクラッド層としてn型Ga_{1-a}Al_aN (0≤a<1)層と、その上に発光層としてSi濃度が1×10¹⁷~1×10²¹/cm³の範囲にあるn型In_xGa_{1-x}N (但し、xは0<x<0.5)層と、その上に第二のクラッド層としてMg濃度が1×10¹⁶~1×10²¹/cm³の範囲にあるp型Ga_{1-b}Al_bN (0≤b<1)層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体具備する青色発光素子。



R009829

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一のクラッド層としてn型Ga_{1-x}Al_xN (0≤x<1) 層と、その上に発光層としてSi濃度が $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲にあるn型In_xGa_{1-x}N (但し、Xは0<X<0.5) 層と、その上に第二のクラッド層としてMg濃度が $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲にあるp型Ga_{1-x}Al_xN (0≤x<1) 層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とする青色発光素子。

【請求項2】 前記n型In_xGa_{1-x}N層の膜厚は10オングストローム～0.5μmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項3】 前記p型Ga_{1-x}Al_xN (0≤x<1) 層の膜厚は、0.05μm～1.5μmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される青色発光素子に係り、特に窒化ガリウム系化合物半導体を使用した青色発光素子の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 青色ダイオード、青色レーザーダイオード等の発光デバイスの青色発光素子に使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム (Ga₂N)、窒化インジウムガリウム (InGa₂N)、窒化ガリウムアルミニウム (GaAlN) 等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されている。

【0003】 従来提案されている窒化ガリウム系化合物半導体を用いた青色発光素子として、図2に示す構造のものがよく知られている。これは、まず基板1上に、AlNよりなるバッファ層2、その上にn型Ga₂N層3、その上にp型Ga₂N層5' とが順に積層された構造を有している。基板1には通常サファイアが用いられている。AlNよりなるバッファ層2' を形成することにより、特開昭63-188983号公報に記載されているように、その上に積層する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を良くする作用がある。n型Ga₂N層には通常、SiまたはGeがドーピングされている。p型Ga₂N層5' には通常、MgまたはZnがドーピングされているが、結晶性が悪いのでp型とはならず、ほぼ絶縁体に近い高抵抗なi型となっている。また、i型を低抵抗なp型に変換する手段として、特開平2-42770号公報において、表面に電子線照射を行う技術が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、このようなホモ接合の発光素子は発光出力が低いため、実用的ではない。発光出力を増大させ、実用的な発光素子とするためには、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した発光素子を、好ましくはシングルヘテロ、さらに好ましくはダブル

2

ヘテロ構造とする必要がある。例えばダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体素子は、特開平4-209577号公報に示されているが、この公報に開示される発光素子では実用性に乏しく、発光効率が悪いという欠点がある。

【0005】 従って本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色発光素子を高発光出力とできる実用的でしかも新規な構造を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 我々はダブルヘテロ構造の青色発光素子について数々の実験を重ねた結果、発光層に特定量のSiをドーピングしたn型InGa₂N層と、クラッド層に特定量のMgをドーピングしたGa₂N層とを組み合わせることで、青色発光素子の発光出力が格段に向上することを新たに発見し本発明を成すに至った。即ち、本発明の青色発光素子は、第一のクラッド層としてn型Ga_{1-x}Al_xN (0≤x<1) 層と、その上に発光層としてSi濃度が $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲にあるn型In_xGa_{1-x}N (但し、Xは0<X<0.5) 層と、その上に第二のクラッド層としてMg濃度が $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲にあるp型Ga_{1-x}Al_xN (0≤x<1) 層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とするものである。

【0007】 図1に本発明の青色発光素子の一構造を示す。1は基板、2はGa₂Nよりなるバッファ層、3はn型Ga₂N層、4はn型In_xGa_{1-x}N層、5はp型Ga₂N層であり、3、4、5が順に積層されたダブルヘテロ構造となっており、n型Ga₂N層3が第一のクラッド層、n型In_xGa_{1-x}N層4が発光層、p型Ga₂N層5が第二のクラッド層である。

【0008】 基板1はサファイア、SiC、ZnO等の材料が使用できるが、通常はサファイアが用いられる。バッファ層2はAlN、GaAlN、Ga₂N等で形成することができ、通常0.002μm～0.5μmの厚さで形成する。好ましくは、Ga₂Nで形成する方が、AlNよりも結晶性のよい窒化ガリウム系化合物半導体をバッファ層の上に積層することができる。このGa₂Nバッファ層の効果については我々が先に公開した特開平4-297023号公報に開示しており、サファイア基板の場合、従来のAlNバッファ層よりもGa₂Nよりなるバッファ層の方が結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体が得られ、さらに好ましくは成長させようとする窒化ガリウム系化合物半導体と同一組成を有するバッファ層を、まずサファイア基板上に低温で成長させることにより、バッファ層の上の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0009】 n型Ga₂N層3は、ノンドーピングでもn型となる性質があるが、例えばSi、Ge等のn型不純物を

3

ドーピングして好ましいn型としてもよく、Si、Geの濃度は特に限定するものではない。また、このn型GaNのGaの一部をAlで置換することもできる（即ち、 $Ga_{1-x}Al_xN$ 、 $0 \leq x < 1$ ）。

【0010】次にSiドーピングn型 $In_xGa_{1-x}N$ 層4は、有機金属気相成長法により、原料ガスのキャリアガスを窒素として、600℃以上、900℃以下の成長温度で成長させることができる。成長させた $In_xGa_{1-x}N$ のIn混晶比、即ちX値は $0 < X < 0.5$ の範囲、好ましくは $0.05 < X < 0.5$ の範囲に調整する必要がある。0より多くすることにより、n型 $In_xGa_{1-x}N$ 層4が発光層として作用し、0.5以上になるとその発光色が黄色となるため、青色発光素子として使用し得るものではない。さらに、このn型 $In_xGa_{1-x}N$ 層4のn型ドーパントはSiとする必要があり、しかもSi濃度を $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{21}/cm^3$ の範囲、好ましくは $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20}/cm^3$ に調整する必要がある。これにより青色発光素子の発光効率を増大させることができる。

【0011】また、Siドーピングn型 $In_xGa_{1-x}N$ 層4は10オングストローム $\sim 0.5 \mu m$ 、さらに好ましくは $0.01 \mu m \sim 0.1 \mu m$ の厚さで形成することが望ましい。10オングストロームよりも薄い、または $0.5 \mu m$ よりも厚いと十分な発光出力が得られない傾向にある。

【0012】p型GaN層5のp型ドーパントはMgとし、しかもMg濃度は $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21}/cm^3$ の範囲に調整する必要がある。このMg濃度範囲のp型GaN層を第二のクラッド層とすることにより、n型 $In_xGa_{1-x}N$ 層4の発光効率をさらに向上させることができる。また、p型GaN層5もn型GaN3と同様にそのGaの一部をAlで置換した $GaAlN$ を使用することができる（即ち $Ga_{1-x}Al_xN$ 、 $0 \leq x < 1$ ）。

【0013】また、Mgをドーピングしたp型GaN層5は未だ高抵抗であるので、成長後我々が先に出版した特開平3-357046号に記載したように、400℃以上の温度、好ましくは600℃より高い温度でアニーリングを行うことにより、さらに低抵抗なp型とすることができる。p型GaN層5の膜厚は、 $0.05 \mu m \sim 1.5 \mu m$ の厚さで形成することが好ましい。 $0.05 \mu m$ よりも薄いとクラッド層として作用しにくく、また $1.5 \mu m$ よりも厚いと前記方法でp型化しにくい傾向にある。

【0014】

【作用】図3は、図1の構造の青色発光素子において、第二のクラッド層であるMgドーピングp型GaN層5のMg濃度を $1 \times 10^{18}/cm^3$ と一定にし、発光層であるn型 $In_{0.1}Ga_{0.9}N$ 層のSi濃度を変えた場合に、そのSi濃度と青色発光素子の相対発光強度との関係を表す図である。この図に示すようにSi濃度が増加するに従

4

い、発光強度は大きくなり、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20}/cm^3$ 付近で最も発光強度が大きくなり、後は徐々に減少する傾向にある。本発明では実用域として90%以上の相対強度を有する $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{21}/cm^3$ のSi濃度を限定値とした。

【0015】また、図4は、同じく図1の構造の青色発光素子において、発光層であるn型 $In_{0.1}Ga_{0.9}N$ 層のSi濃度を $1 \times 10^{18}/cm^3$ と一定にし、第二のクラッド層であるMgドーピングp型GaN層5のMg濃度を変えた場合に、そのMg濃度と青色発光素子の相対発光強度との関係を表す図である。この図に示すようにMgドーピングp型GaN層5を第二のクラッド層とした場合、Mg濃度が $1 \times 10^{17}/cm^3$ 付近を超えると急激に発光強度が増大し、 $1 \times 10^{21}/cm^3$ 付近を超えるとまた急激に減少する傾向にある。従って、図4よりMgドーピングp型GaN層5のMg濃度は $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21}/cm^3$ を限定値とした。なお、Si濃度およびMg濃度はSIMS（二次イオン質量分析装置）により測定したものである。

【0016】さらに、図5は、同じく図1の構造の発光素子において、発光層であるSiドーピングn型 $In_{0.1}Ga_{0.9}N$ 層の膜厚と、その発光素子の相対発光強度との関係を示す図である。このように、本発明の青色発光素子において発光層の膜厚を変化させることにより、発光強度が変化する。特にその膜厚が $0.5 \mu m$ を超えると急激に減少する傾向にある。従って、発光層の膜厚は90%以上の相対発光強度を有する10オングストローム $\sim 0.5 \mu m$ の範囲が好ましい。

【0017】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の青色発光素子を製造する方法を述べる。

【0018】【実施例1】まず、よく洗浄したサファイア基板を反応容器内にセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させ、サファイア基板のクリーニングを行う。

【0019】続いて、温度を510℃まで下げ、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニア（ NH_3 ）とTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板上にGaNバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0020】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとして、TMGとシランガス（ SiH_4 ）とアンモニアガスとで、第一のクラッド層としてSiドーピングn型GaN層を4 μm 成長させる。

【0021】n型GaN層成長後、原料ガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI（トリメチルインジウ

5

μ)とシランガスとアンモニアガスとで、発光層としてSiを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたn型In_{0.15}Ga_{0.85}N層を100オングストローム成長させる。

【0022】Siドープn型In_{0.15}Ga_{0.85}N層成長後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGとCp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)とアンモニアガスとで、第二のクラッド層としてMgを $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を0.8μm成長させる。

【0023】p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置に窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、最上層のp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層をさらに低抵抗化する。

【0024】以上のようにして得られた青色発光素子のp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層、およびn型In_{0.15}Ga_{0.85}Nの一部をエッチングにより取り除き、n型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を露出させ、p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層、およびn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層にオーミック電極を設け、500μm角のチップにカットした後、常法に従い、発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて200μWであり、ピーク波長は405nmであった。

【0025】【実施例2】実施例1において、第一のクラッド層を成長させる工程において、原料ガスとしてTMGと、シランガスと、アンモニアと、TMA(トリメチルアルミニウム)とを用い、Siドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を2μm成長させる。

【0026】Siドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層の上に実施例1と同様にしてSiを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたn型In_{0.15}Ga_{0.85}N発光層を100オングストローム成長させる。

【0027】さらに、Siドープn型In_{0.15}Ga_{0.85}N層の上に、原料ガスとしてTMGと、Cp2Mgと、アンモニアガスと、TMAガスとを用い、第二のクラッド層としてMgを $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を0.8μm成長させる。

【0028】後は実施例1と同様にしてアニーリングを行い、最上層をさらに低抵抗化した後、同様にして発光ダイオードとしたところ、発光出力、ピーク波長とも実施例1と同一であった。

【0029】【比較例1】実施例1において、シランガスの流量を多くして、発光層であるn型In_{0.15}Ga_{0.85}N層のSi濃度を $1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ とする他は実施例1と同様にして青色発光ダイオードを得たが、この発光ダイオードの発光出力は実施例1の約20%でしかなかった。

【0030】【比較例2】実施例1において、Cp2Mgガスの流量を少なくして、第二のクラッド層であるp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層のMg濃度を $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ とする他は実

6

施例1と同様にして青色発光ダイオードを得たが、この発光ダイオードの出力は実施例1の約10%でしかなかった。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の青色発光素子は、n型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層またはGa_{0.9}Al_{0.1}N層を第一のクラッド層、特定量のSiをドープしたn型In_xGa_{1-x}N層(0<x<0.5)を発光層、特定量のMgをドープしたp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層またはGa_{0.9}Al_{0.1}N層を第二のクラッド層としたダブルヘテロ構造としているため、非常に発光効率が高い青色発光デバイスを得ることができる。

【0032】一方、従来のホモ接合の発光素子は、p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層のZn、Mg等によって作られる深い発光センターを介して発光するため、発光ピークの半値幅がおおよそ60nmぐらいあり、非常に広い。しかし本発明のダブルヘテロ構造の発光素子は、n型In_xGa_{1-x}N層のバンド間発光を利用するので半値幅が非常に狭く、おおよそ25nmであり、ホモ接合の発光素子の半分以下である。また発光出力はホモ接合のものに比して4倍以上ある。しかも、発光層であるIn_xGa_{1-x}NのInのモル比xの範囲を好ましく0.05<x<0.5とすることによって、発光色をおおよそ380nmから500nmまで変えることができるという利点を有する。

【0033】本発明の青色発光素子は以上述べた優れた効果を有するための信頼性に優れており、青色レーザーダイオードにも適用でき、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の青色発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図2】 従来の青色発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図3】 本発明の青色発光素子に係るn型In_xGa_{1-x}N層のSi濃度と、その青色発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

【図4】 本発明の青色発光素子に係るp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層のMg濃度と、その青色発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

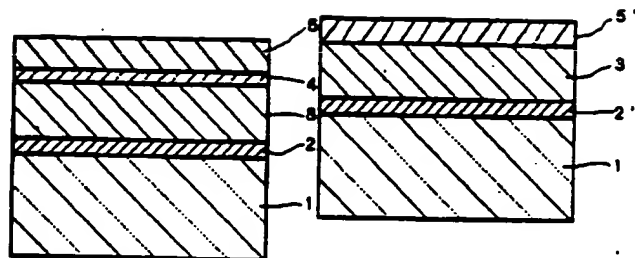
【図5】 本発明の青色発光素子に係るSiドープIn_{0.1}Ga_{0.9}N層の膜厚と、その発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

【符号の説明】

- 1.....基板
- 2.....Ga_{0.9}Al_{0.1}Nバッファ層
- 3.....n型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層
- 4.....Siドープn型In_xGa_{1-x}N層
- 5.....Mgドープp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層

【図1】

【図2】



【図5】

